

2011-05-28

## Comparison of Catalytic Performance on Different Materials Supported Pd Catalysts for Formic Acid Oxidation

Su-dong YANG

Yan-yu LIANG

Zhu-liang WEN

Qi-jun SONG

Xiao-gang ZHANG

1. College of Material Science and Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, P.R.China, azhangxg@163.com

---

### Recommended Citation

Su-dong YANG, Yan-yu LIANG, Zhu-liang WEN, Qi-jun SONG, Xiao-gang ZHANG. Comparison of Catalytic Performance on Different Materials Supported Pd Catalysts for Formic Acid Oxidation[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2011 , 17(2): Article 16.

DOI: 10.61558/2993-074X.2831

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol17/iss2/16>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

# 不同载体负载 Pd 催化剂对甲酸的电催化氧化活性比较

杨苏东<sup>1</sup>, 梁彦瑜<sup>1</sup>, 温祝亮<sup>2</sup>, 宋启军<sup>2</sup>, 张校刚<sup>1\*</sup>

(1. 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 江苏 南京 210016;

2. 江南大学化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

**摘要:** 应用 Hummers 法氧化合成氧化石墨(GO). 然后用化学一步还原法制得石墨烯(graphene)负载 Pd 催化剂. 同法以多壁碳纳米管(MWCNTs)、单壁碳纳米管(SWCNTs)和 Vulcan XC-72 为载体制备了不同负载型的 Pd 催化剂. X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)表征表明,在石墨烯载体上 Pd 纳米粒子粒径较小,且分布均匀. 电化学活性面积(ECSA)、循环伏安(CV)、计时电流(CA)和计时电位(CP)电化学测试显示,与其它3种碳载体的 Pd 催化剂相比,石墨烯负载 Pd 催化剂对甲酸电催化氧化的催化活性和稳定性最好.

**关键词:** 石墨烯; 钯; 甲酸氧化; 载体; 催化剂

**中图分类号:** O64

**文献标识码:** A

在直接甲酸燃料电池(DFAFCs)研发中,减少贵金属钯载量,同时增加其电催化活性有着重要的实际意义. 降低贵金属用量的有效途径之一就是引入高效的催化剂载体<sup>[1]</sup>,其应具备良好的电子传导能力、较大的比表面积、合理的孔结构以及优异的抗腐蚀性等特点<sup>[2]</sup>. 新型碳材料石墨烯由于具有较高的电导率和比表面积(理论比表面积为 2620 m<sup>2</sup>/g)以及良好的稳定性,以其作为燃料电池催化剂载体引起研究者的极大兴趣<sup>[3-5]</sup>. 汪信小组<sup>[3]</sup>使用乙二醇还原法一步同时还原金属前驱体(Au、Pd、Pt)和氧化石墨,制得的 Pt/graphene 催化剂用于甲醇氧化表现出优良的催化性能; Prashant 等<sup>[4]</sup>使用硼氢化钠还原法一步同时还原金属前驱体和氧化石墨,制得的 Pt/graphene 催化剂用于质子交换膜燃料电池表现出优良的催化性能; 而李景虹小组<sup>[5]</sup>使用硼氢化钠还原法于室温下一步同时还原金属前驱体和氧化石墨,制得的 Pt/graphene 催化剂对甲醇氧化也表现出优良的催化性能. 但是在目前,以石墨烯为载体负载 Pd 催化剂的研究仍然不多.

本文应用 Hummers 氧化法合成氧化石墨,然后以硼氢化钠为还原剂一步还原制得石墨烯负载

Pd 催化剂,并由 XRD、TEM、ECSA、CV、CA、CP 等方法测试和表征,比较不同碳载体(graphene, SWCNTs, MWCNTs 和 Vulcan XC-72)负载 Pd 催化剂对甲酸氧化的电催化性能.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

石墨粉(国药集团),浓硫酸(分析纯,南京化学试剂有限公司),高锰酸钾(分析纯,上海试一化学试剂有限公司),过氧化氢(30%,上海中试化工总公司),硼氢化钠(NaBH<sub>4</sub>, 国药集团),Nafion 溶液(10%, by mass, 美国 Aldrich),Vulcan XC-72(美国 Cabot);单壁碳纳米管(SWCNTs,  $\phi < 5$  nm)和多壁碳纳米管(MWCNTs,  $\phi \approx 20 \sim 40$  nm,深圳纳米港有限公司);氯化钯(PdCl<sub>2</sub>, 分析纯,国药集团),乙醇(分析纯,国药集团),去离子水. 溶液均用二次蒸馏水配制.

D8-ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪(德国 Bruker),辐射源为 Cu K $\alpha$ ( $\lambda = 0.15418$  nm),管电压 40 kV,管电流 100 mA,扫描速率为 5° · min<sup>-1</sup>,扫描范围 5° ~ 90°; Tecnai G<sup>2</sup> 20S-TWIN 型透射电子显微镜(美国 FEI); CHI660C 电化学工作站(上

海辰华).

### 1.2 氧化石墨(GO)制备<sup>[6]</sup>

将 23 mL 浓硫酸冷却到 0 °C 左右,加入 1 g 天然石墨粉,然后在剧烈搅拌下慢慢加入 3 g 高锰酸钾,维持体系温度不超过 20 °C. 搅拌均匀后放入 35 °C 的水浴中反应 2 h,再加入 46 mL 去离子水,使体系温度不超过 98 °C. 继续搅拌 15 min 后,分别加入 140 mL 去离子水和 10 mL 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,趁热过滤. 用 1 mol · L<sup>-1</sup> 的 HCl 充分洗涤滤饼至滤液中测不出 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,再用去离子水洗成中性,所得试样在 50 °C 真空干燥箱中干燥 12 h.

### 1.3 不同载体负载 Pd 催化剂的制备

总金属质量分数为 20% 的 Pd/graphene 催化剂的制备:取适量 GO 和去离子水超声分散 1 h. 然后依上述 20% 计量加入氯化钯溶液,并滴加 0.5 mol · L<sup>-1</sup> NaOH 调节 pH 值到 10.0. 磁力搅拌 30 min 后加入过量的硼氢化钠,常温下反应 12 h. 反应完全后,以乙醇和大量去离子水洗涤并抽滤,直至滤液中无氯离子检出. 所得试样在 50 °C 真空干燥箱中干燥 12 h. 作为比较,分别以 Vulcan XC-72、SWCNTs 和 MWCNTs 为载体,用同样的方法制备总金属质量分数为 20% 的 Pd/Vulcan XC-72、Pd/SWCNTs 和 Pd/MWCNTs 催化剂.

### 1.4 电化学性能测试

循环伏安、计时电流和计时电位测试,使用 CHI660C 电化学工作站,三电极体系. 工作电极制备:将玻碳(GC)电极(*d* = 5 mm)用 0.3 μm 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉抛光,再分别用硫酸、去离子水和无水乙醇超声洗涤 5 min,后经去离子水淋洗干净;另在 0.5 mL Nafion (0.05%, by mass) 液中加入 3 mg 上述碳载 Pd 催化剂,超声分散 1 h 后,移取 30 μL 滴涂到玻碳电极表面,室温干燥 2 h 后即可. 参比电极为饱和甘汞电极(SCE),铂电极为对电极. 测试前电解液通入高纯氮气驱除溶解氧,实验过程始终保持惰性气氛.

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 和 TEM 结果分析

图 1 为合成的 GO 和 4 种不同碳载 Pd 催化剂的 XRD 图谱. 对比石墨的标准卡(JCPDS No. 41-1487)发现,该 GO(a)在 2θ 为 26°左右不出现天然石墨(002)晶面的衍射峰,而在 9.8°处显示出 GO

的(002)晶面特征峰(层间距 0.9 nm). 表明天然石墨已被成功地氧化为 GO,且氧化后层间距明显增大. 这是因为氧化石墨层间含有大量含氧官能团,在水溶液中可使氧化石墨大量吸水而发生溶胀,容易在超声振荡中剥离<sup>[5]</sup>. 对于 Pd/graphene 催化剂,其 XRD 谱线(b)并不出现与 GO 相关的特征衍射峰(a),表明 NaBH<sub>4</sub> 已将 GO 成功地还原成石墨烯. 其它衍射峰的 2θ 值都与 Pd 面心立方晶体的衍射峰一致,分别位于 39.9°、45.2°、67.2°和 81.3°处,依次属于 Pd(111)、Pd(200)、Pd(220)和 Pd(311)的晶面衍射峰,意味着金属 Pd 已成功负载到石墨烯载体上. 从其它载体负载 Pd 催化剂的 XRD 谱线看(c~e),它们的峰位与面心立方晶体 Pd 的衍射峰也一致,可见这 4 种催化剂中的 Pd 都是以面心立方结构形式存在. 这里选取 Pd(220)衍射峰数据分别计算 graphene、Vulcan XC-72、SWCNTs 和 MWCNTs 负载 Pd 催化剂的 Pd 粒径,依次约为:4.4、4.8、5.0 和 4.7 nm.

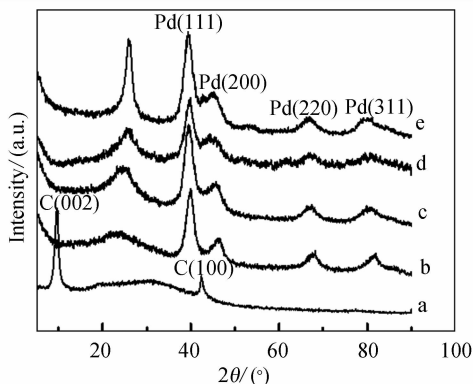


图 1 GO 及不同载体负载 Pd 催化剂的 XRD 谱图  
Fig. 1 XRD patterns of the GO (a), Pd/graphene (b), Pd/Vulcan XC-72 (c), Pd/SWCNTs (d) and Pd/MWCNTs catalyst (e)

图 2 为 4 种载体负载 Pd 催化剂的 TEM 照片. 可以看出,以石墨烯为载体制得的催化剂,其 Pd 纳米粒子相对均匀地分布在载体表面,具有较好的分散性. 主要是一方面氧化石墨表面带有大量亲水性官能团(如羟基、羧基和环氧基等)<sup>[7]</sup>,具有良好的润湿性能和表面活性,从而使它能够在水中分散;另一方面,这些含氧基团具有较好的表面活性,增强了金属粒子的吸附点,阻止或降低了金属粒子的团聚,从而改善了粒子在表面的分散.

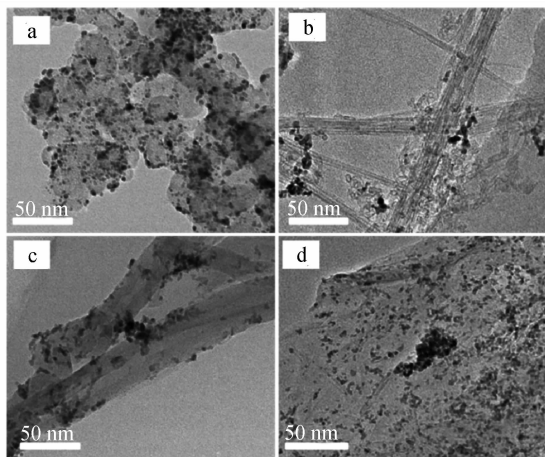


图 2 不同载体负载 Pd 催化剂的 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of the Pd/Vulcan XC-72 (a), Pd/SWCNTs (b), Pd/MWCNTs (c) and Pd/graphene catalyst (d)

## 2.2 电化学性能测试

图 3 是不同催化剂电极在  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安曲线. 如图, 在由  $-0.2 \text{ V}$  正扫到  $0.1 \text{ V}$  区间, Pd/graphene 电极的氢解离吸附峰电流最高, 表明该催化剂电极的电化学活性当比其它 3 种催化剂电极的大. 这主要是以石墨烯为载体, 更有利于粒径小的 Pd 纳米粒子均匀分布, 在相同金属载量情况下, 具有更多的活性位点, 必将更有利于甲酸的电催化氧化. 从图中还可看出, 以石墨烯为载体负载 Pd 的催化剂, 其 CV 曲线的双电层厚度最大, 这可能与该载体石墨烯的大比表面积有关.

图 4 为甲酸在 4 种不同催化剂电极上氧化的循环伏安曲线. 相关数据如表 1 所列. 图 4 中各 CV 曲线都在正向扫描时出现 1 个氧化峰<sup>[7]</sup>, 其峰电位 ( $E_p$ ) 大体相近, 表明催化剂中颗粒的平均粒径和载体对峰电位基本没有影响, 但对峰电流

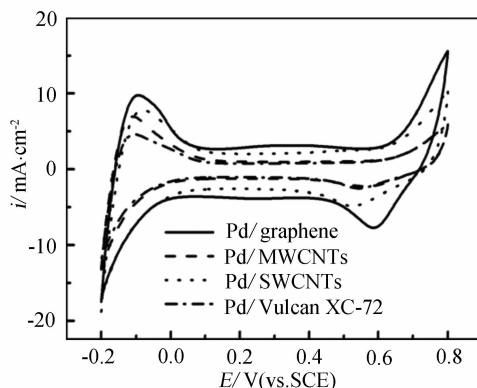
图 3 4 种不同催化剂电极在  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液里的循环伏安曲线

Fig. 3 CV curves of different catalysts in  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions, scan rate of  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

( $i_p$ ) 却有较大影响. 即如 Pd/graphene 电极, 其正向扫描的氧化峰峰电流为  $30.43 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 而 Pd/SWCNTs 和 Pd/MWCNTs 电极分别为  $19.23 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  和  $23.38 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , Pd/Vulcan XC-72 的则为  $14.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . 显然以石墨烯为载体负载 Pd 催化剂, 其催化性能最好. 二维空间结构的石墨烯具有开放的表面, 其宏观体由微米级的石墨烯片层搭接而成, 形成开放的大孔径体系. 这样的结构为电解液的进入以及反应物和产物的传输提供了更多的便利通道, 同时也更有利于电极表面和电解液的充分接触, 乃至电极表面电化学反应的发生. 另一方面, 氧化石墨分散于水中会因电离作用而带负电荷, 从而通过静电作用吸引溶液中的  $\text{Pd}^{2+}$ , 并使还原后的 Pd 纳米颗粒能够均匀且牢固地分散在石墨烯载体表面. 如此, 即可降低 Pd 粒子的平均粒径, 从而减少 Pd 粒子之间的团聚. 另外, 应用化学法还原 GO 得到的石墨烯, 其表面还会保留少量的含氧基团, 这部分含氧基团会起到一定的助催化作用来加快清除

表 1 4 种不同催化剂电催化甲酸性能比较

Tab. 1 Electrochemical performances of the formic acid oxidation at four different catalysts

Catalysts	Pd/graphene	Pd/MWCNTs	Pd/SWCNTs	Pd/Vulcan XC-72
$E_p/\text{V}$	0.12	0.11	0.10	0.10
$i_p/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	30.43	23.38	19.23	14.70
$i/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$ at 0.05V	25.01	19.76	16.82	13.01
$t/\text{s}$	440	170	100	60

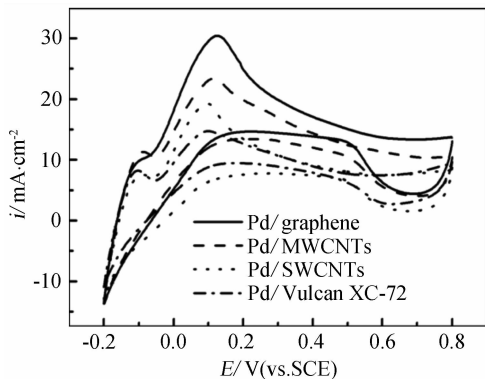


图4 甲酸在4种不同催化剂电极上的电催化氧化循环伏安曲线

Fig. 4 CV curves of the formic acid electrooxidation in  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCOOH} + 0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  solution at four different catalyst electrode scan rate:  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

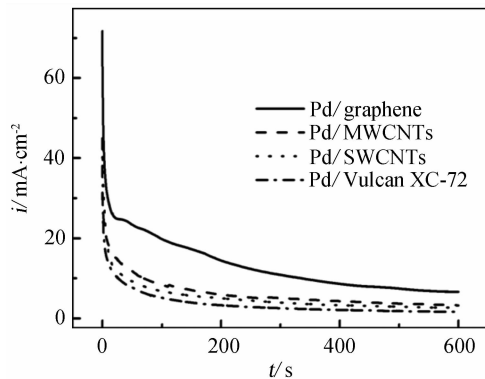


图5 甲酸在4种不同催化剂电极0.1 V下的计时电流曲线

Fig. 5 Chronoamperometric curves of the formic acid electrooxidation at four different catalyst electrodes in  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCOOH} + 0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  solution at 0.1 V

电极表面吸附的甲酸氧化中间产物<sup>[9-10]</sup>, 释放出更多Pd的活性位, 加快催化反应的进行, 从而提高催化剂的活性.

图5示出在0.1 V恒定电位下的计时电流曲线. 可以看出: 初始阶段, 两种催化剂的电流密度都急剧下降, 这主要是由于催化剂表面吸附了甲酸氧化反应的中间产物引起的, 但随着时间之延长逐渐趋于稳定状态; 在整个测量过程中, Pd/graphene 催化剂的甲酸氧化电流密度最高, 经过600 s后, 以石墨烯为载体负载Pd的催化剂表现出最佳的电催化稳定性能, 其次是Pd/MWCNTs、Pd/SWCNTs和Pd/Vulcan XC-72, 这和循环伏安测试的电流密度变化顺序一样.

图6为电流密度恒定在 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 甲酸在4种不同催化剂电极上氧化的计时电位曲线. 可以看出, 在实验开始的最初几秒内, 4种负载Pd的催化剂电极的电极电位都急剧升高, 之后变化较为缓慢, 接着电极电位又有一个突跃的过程, 过此则变化趋于平缓. 出现这种现象, 可能主要是甲酸氧化过程中产生的毒性物种在催化剂表面逐渐积累造成的. 据图6, 定义电极电位从急剧升高直至析氧发生所经历的时间为突跃时间( $t$ ), 并以此判断各催化剂在甲酸氧化过程中的抗中毒能力. 结果如表1所列, 顺序为: Pd/graphene > Pd/MWCNTs > Pd/SWCNTs > Pd/Vulcan XC-72. 十分明显, 催化剂Pd/graphene的突跃时间要远远晚于另外3种催化剂, 进一步佐证该催化剂对甲酸

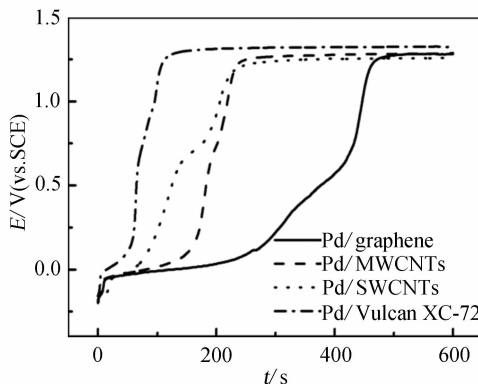


图6 甲酸在4种不同催化剂电极上电催化的计时电位曲线

Fig. 6 Chronopotentiometric curves of the formic acid electrooxidated at four different catalyst electrodes in  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCOOH} + 0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  solution with  $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

的氧化具有更优异的电催化活性和抗中毒能力.

### 3 结 论

应用化学法还原得到的以二维石墨烯为载体的Pd催化剂具有较大比表面积, 既能够提高催化剂纳米颗粒在其表面的分散度, 又可以扩大电极和电解液直接的接触面积, 有利于表面电化学反应的发生, 从而提高催化剂催化性能. 与其它3种不同碳载体(SWCNTs, MWCNTs和Vulcan XC-72)负载的Pd催化剂相比, Pd/graphene催化剂对甲酸电氧化的催化活性和稳定性最好.

## 参考文献 (References):

- [1] Ralph T R, Hogarth M P. Catalyst for low temperature fuel cells[J]. *Platinum Metal Rev*, 2002, 46 (3): 117-135.
- [2] Shao Y Y, Liu J, Wang Y, et al. Novel catalyst support materials for PEM fuel cells: current status and future prospects[J]. *J Mater Chem*, 2009, 19 (1): 46-59.
- [3] Xu C, Wang X, Zhu J W. Graphene-metal particle nanocomposites[J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112 (50): 19841-19845.
- [4] Brian S, Prashant V K. Electrocatalytically active graphene-platinum nanocomposites role of 2-D carbon support in PEM fuel cells[J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113 (19): 7990-7995.
- [5] Li Y M, Tang L H, Li J H. Preparation and electrochemical performance for methanol oxidation of Pt/graphene nanocomposites [J]. *Electrochem Commun*, 2009, 11 (4): 846-849.
- [6] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *J Am Chem Soc*, 1958, 80 (6): 1339-1339.
- [7] Halder A, Sharma S, Hegde M S, et al. Controlled attachment of ultrafine platinum nanoparticles on functionalized carbon nanotubes with high electrocatalytic activity for methanol oxidation[J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113 (4): 1466-1473.
- [8] Chen Y (陈滢), Tang Y W (唐亚文), Gao Y (高颖), et al. Electrocatalytic performance of Pd/C catalyst prepared with improved liquid phase reduction method for oxidation of formic acid[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学)*, 2008, 24 (4): 560-564.
- [9] Li Y J, Gao W, Ci L J, et al. Catalytic performance of Pt nanoparticles on reduced graphene oxide for methanol electro-oxidation[J]. *Carbon*, 2010, 48 (4): 1124-1130.
- [10] Chen J H, Wang M Y, Liu B, et al. Platinum catalysts prepared with functional CNT defects and its improved catalytic performance for methanol oxidation [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110 (24): 11775-11779.

## Comparison of Catalytic Performance on Different Materials Supported Pd Catalysts for Formic Acid Oxidation

YANG Su-dong<sup>1</sup>, LIANG Yan-yu<sup>1</sup>, WEN Zhu-liang<sup>2</sup>, SONG Qi-jun<sup>2</sup>, ZHANG Xiao-gang<sup>1\*</sup>

(1. *College of Material Science and Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China*; 2. *School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China*)

**Abstract:** Graphite oxide (GO) was prepared by Hummers method. Then the graphene nanosheets supporting Pd catalysts were prepared by a single-step chemical reduction method. The electrocatalytic performance for formic acid oxidation of the prepared Pd/graphene composite was studied as an electrode material in comparison with the composite catalysts based on the other carbons (MWCNTs, SWCNTs, and Vulcan XC-72 carbon black). X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) measurements indicated that the Pd nanoparticles were well dispersed on the surface of the graphene nanosheets with small particle sizes. The electrocatalytic oxidation of formic acid was studied by electrochemically active surface area (ECSA), cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA), and chronopotentiometry (CP) measurements. It was found that the Pd/graphene composites had better catalytic activity than the other catalysts toward formic acid oxidation.

**Key words:** graphene; palladium; formic acid oxidation; supports; catalyst